

ETCHANT COMPOSITION

Patent number: JP61270381
Publication date: 1986-11-29
Inventor: FUJII TSUNEO; DEGUCHI TAKAYUKI; TAMARU SHINJI
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- international: **C09K13/12; C23F1/26; C09K13/00; C23F1/10; (IPC1-7): C23F1/26**
- european: C09K13/12; C23F1/26
Application number: JP19850259205 19851118
Priority number(s): JP19840242648 19841117

Also published as:

EP0182306 (A)
US4725375 (A)
EP0182306 (A)
EP0182306 (B)

Report a data error here**Abstract of JP61270381**

PURPOSE: To obtain an etchant composition for Cr materials by adding a ceric salt and a nonionic or anionic surfactant contg. fluorine to water. **CONSTITUTION:** A ceric salt and a nonionic or anionic surfactant contg. fluorine are added to water, and one or more kinds of compounds selected among perchloric acid, acetic acid, sulfuric acid, nitric acid, phosphoric acid and salts thereof are further added as required. They are mixed, allowed to stand and filtered to remove coagulated matter. Thus, an etchant composition is obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-270381

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)11月29日

C 23 F 1/26

6793-4K

審査請求 未請求 発明の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 エッチング剤組成物

⑮ 特 願 昭60-259205

⑯ 出 願 昭59(1984)11月17日

優先権主張 ⑰ 昭59(1984)11月17日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭59-242648

⑳ 発 明 者 藤 井 恒 男 吹田市青山台1丁目3
㉑ 発 明 者 出 口 隆 行 茨木市真砂1-30-26
㉒ 発 明 者 田 丸 真 司 吹田市千里山西3丁目31番10号
㉓ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪市北区梅田1丁目12番39号 新阪急ビル
㉔ 代 理 人 弁理士 青 山 蓓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

エッチング剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a)第二セリウム塩;

(b)非イオン性または陰イオン性の含フッ素界

面活性剤;

(c)水; および

(d)必要に応じ、過塩素酸、酢酸、硫酸、硝酸、
塩酸、リン酸およびこれらの塩から選ばれた少な
くとも1種の化合物

を含んで成るエッチング剤組成物。

2. 非イオン性または陰イオン性の含フッ素界

面活性剤が、式:

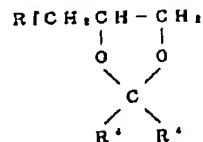
$RfAOH$ 、

$RfACH(OR^1)CH_2OQ_nR^2$

$RfBN(R^3)(C_2H_4O)_pH$

$RfACH(OR^1)CH_2OQ_nCH_2CH(OR^1)-$

AR^1



$RfCOOX$

$RfBN(R^3)ACOOX$

$RfBN(R^3)AOSO_3X$

$RfSO_3X$

$RfCH_2O(CH_2)_nSO_3X$

$RfBN(R^3)APO_3X$

$RfACH(OR^1)CH_2N(R^3)ACOOX$

[式中、 Rf は炭素数3~21の含フッ素脂肪

族基またはこれの炭素-炭素間に酸素介在して成
る基、 A は $-(CH_2)_p-$ 、 $-[CH_2-CH(CH_3)]_p-$

または $-[CH_2-CH(OY)-CH_2]-$ で表される基
(ただし、 Y は水素原子または炭素数1~3のア

シル基、 p は1~10の整数を表わす。)、 B は

$-CO-$ または $-SO_2-$ 、 R^1 は水素原子または炭素

数1~5のアシル基、 R^2 は水素原子もしくは置

換基を有することがある芳香族基またはアルキル

基、 R^2 は水素原子または炭素数1~4のアルキル基、 Q は $-C_2H_4O-$ または $-CH(CH_3)CH_2O-$ で表される基、 X は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基、 n は6~22の整数、および m は1~10の整数を表す。]

で示される化合物から選択された少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第1項記載のエッチング剤組成物。

3. (a)第二セリウム塩;

(b)式: R^1COOX または

R^1SO_3X

[式中、 R^1 は炭素数4~10のパーフルオロアルキル基または ω -ヒドロパーフルオロアルキル基、および X は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表す。]

で示される陰イオン性含フッ素界面活性剤;

(c)水; および

(d)必要に応じ、過塩素酸、酢酸、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸およびこれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物

ている。これらの成分の混合比や濃度などは、クロム材の材質、たとえばクロムの酸化度、不純物含有量、膜厚、エッチング速度などに応じて、適宜調節される。しかしながら、かかる組成物は、微細部分のエッチングには適しない。

たとえば半導体集積回路素子の製造において、シリコンウエハー上に一定のパターンを転写する際に用いられるクロムマスクは、ガラス、石英など転写に用いる光、紫外線、遠赤外線などが透過しうる基板の上にクロム材薄膜を設け、クロム材薄膜上にレジストとなる感光剤を塗布し、次いで紫外線、X線、電子線などによる照射によって潜像を設け、現像して目的のパターンをその感光剤薄膜中に形成し、それをマスクとしてエッチング剤によってクロム材薄膜に転写させることにより製造される。

ところで、半導体集積回路の集積度が高まるにつれ、転写する画像の線幅は次第に狭くなっていくと、従来から用いられてきたエッチング剤では、レジスト膜に形成された微細な間隙には部分的ま

を含んで成るエッチング剤組成物。

4. (a)第二セリウム塩;

(b)非イオン性または陰イオン性の含フッ素界面活性剤;

(c)水; および

(d)必要に応じ、過塩素酸、酢酸、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸およびこれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物を混合し、放置後濾過して凝析物を除去することとを特徴とするエッチング剤組成物の製法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、エッチング剤組成物に関し、更に詳しくはクロム材用エッチング剤組成物に関する。

[従来の技術]

クロム材のエッチングには、現在、第二セリウム塩、たとえば硝酸第二セリウムアンモニウム $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6]$ 、硫酸第二セリウム $[Ce(SO_4)_3]$ を主成分とし、必要に応じて過塩素酸、酢酸、硝酸などを添加した混合水溶液が用いられ

たは全体的にエッチング剤が浸透しにくくなり、エッチングされない部分が残るという問題が生ずるようになってきた。

これを解決するため、エッチングの前処理として、有機溶媒、たとえばアルコールによる処理、界面活性剤水溶液による処理などを行い、予めレジスト膜の濡れ性を改良する方法(特開昭59-82854号参照)、処理中に超音波による振動でエッチング剤を細部まで浸透させたり、攪拌によって浸透を促進する方法などが採用されている。

しかしながら、このような処理を行うことは、工程数の増加、エッチング剤の濃度変化によるエッチングむら、更には精度よく描画されたレジスト画像の破壊、クロム薄膜の脱落、傷の発生など、好ましくない現象が起こるという問題がある。

[発明の目的]

本発明は、前記問題点を解決したクロム材用エッチング剤組成物を提供することを目的とする。

[発明の構成]

本発明の要旨は、

(a)第二セリウム塩;

(b)非イオン性または陰イオン性の含フッ素界面活性剤;

(c)水; および

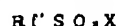
(d)必要に応じ、過塩素酸、酢酸、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸およびこれらの塩(たとえば、カリウム、ナトリウム等アルカリ金属塩、アンモニウム塩)から選ばれた少なくとも1種の化合物(以下、過塩素酸等という。)

を含んで成るエッチング剤組成物に存する。

本発明の好ましい組成物は、

(a)第二セリウム塩;

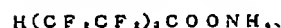
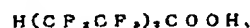
(b)式: $Rf'COOX$ または



[式中、 Rf' は炭素数4~10のパーフルオロアルキル基またはω-ヒドロパーフルオロアルキル基、およびXは水素原子、アルカリ金属(たとえば、カリウム、ナトリウム)原子またはアンモニウム基を表す。]

で示される陰イオン性含フッ素界面活性剤;

は、



$C_6F_{17}SO_3H$ 、 $C_6F_{17}SO_3NH_4$ が挙げられる。

Bに属するものでも、凝析物が析出するまでの期間は少なくとも使用することができる。

本発明の組成物において、第二セリウム塩としては、強酸の第二セリウム塩またはこれらとその酸のアンモニウム塩との複塩が好ましく、硫酸第二セリウム、硝酸第二セリウム、硫酸第二セリウムアンモニウム、硝酸第二セリウムアンモニウムなどが例示される。これらは、単独または混合物として用いることができる。

第二セリウム塩は、通常水1ℓに対し、10~3.00gの量で用いる。

過塩素酸等は、通常水1ℓに対し、120gまでの量で用いる。

本発明で用いる含フッ素界面活性剤は、非イオン性および陰イオン性のものであれば、いずれで

(c)水; および

(d)必要に応じ、過塩素酸、酢酸、硫酸、硝酸、塩酸ならびにリン酸およびこれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物

を含んで成る。

本発明の組成物は、含フッ素界面活性剤によって次の2種類に大別することができる:

A)組成物を調製して1~7日放置するとき、凝析物が析出するが、濾過すれば、その後長期間凝析物が析出しない組成物、および

B)組成物を調製して1~20日放置すると凝析物が析出するが、濾過してもその後も凝析を繰り返す組成物。

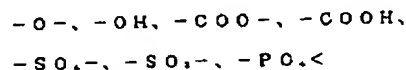
Aに属するものは、界面活性剤として、式:



で示される化合物を含む組成物である。

これらの内、濾過前後で表面張力の変化が極めて小さく、界面活性剤を添加しない場合より十分低い表面張力が得られる組成物が好ましい。そのような組成物を与える好ましい界面活性剤として

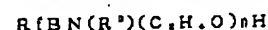
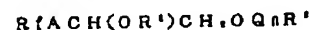
もよいが、式:



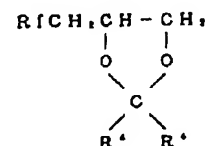
で示される官能基の少なくとも1種を有する含フッ素界面活性剤が好ましい。

これら含フッ素界面活性剤の代表例は、次の通りである。

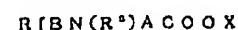
非イオン性

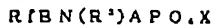
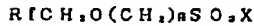
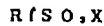
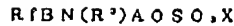


ARf



陰イオン性





[式中、Rfは炭素数3～21の含フッ素脂肪酸基またはこれの炭素-炭素間に酸素介在して成る基、Aは $-(CH_2)_p-$ 、 $-[CH_2-CH(CH_3)]_p-$ または $-[CH_2-CH(OY)-CH_2]-$ で表される基(ただし、Yは水素原子または炭素数1～3のアシル基、pは1～10の整数を表す。)、Bは $-CO-$ または $-SO_2-$ 、R'は水素原子または炭素数1～5のアシル基、Rは水素原子もしくは置換基(たとえば、炭素数1～4のアシル基)を有することがある芳香族基(たとえば、フェニル基)またはアルキル基(たとえば、炭素数1～4のアシル基)、R'は水素原子または炭素数1～4のアシル基、Qは $-C_2H_4O-$ または $-CH(CH_3)CH_2O-$ で表される基、Xは水素原子、アルカリ金属原子(たとえば、Na、K)またはアンモニウム基、nは6～22の整数、およびmは1～10の整数を表す。]。

なお、前記含フッ素脂肪酸基は、飽和または不飽和のいずれでもよく、直鎖または分岐鎖のいずれであってもよい。好ましくは、パーフルオロアルキル基、 ω -ハイドロパーフルオロアルキル基または $C_2F_5OCP(CF_3)CF_2OCH_2CF_2CF_2CH_2CF_3$ である。

これら界面活性剤は、単独で、あるいは2種またはそれ以上の混合系として用いることができる。

界面活性剤の添加量は、組成物全量に対して、0.00001～10重量%、好ましくは0.001～1.0%、特に0.1%を超えない量である。界面活性剤の量が、上記下限より少ない場合には、界面活性剤の添加効果が認められず、また上記上限より多い場合には、添加量に見合う効果が得られず、経済的に不利である。

本発明のエッチング剤組成物の調製は、各成分を単に混合するだけでよく、それらの添加順序は特に限定されない。たとえば、界面活性剤水溶液

をまず調製し、それを第二セリウム塩および必要に応じ過塩素酸等の水溶液に適量混合すればよい。好ましくは、1～7日間放置して凝析物が析出したときは、濾過して凝析物を除去する。凝析物の量は、微量であるので、組成、エッチング効果、表面張力にはほとんど影響を与えない。

本発明のエッチング剤組成物には、上記各成分に加え、過塩素酸等、第二セリウム塩の作用に悪影響を与えない成分(たとえば、アルコール、ケトンなどの水溶性有機液体)を添加することもできる。

[発明の効果]

本発明のエッチング剤組成物は、過塩素酸等および第二セリウム塩を含むエッチング剤に含フッ素界面活性剤を添加して成るものであり、該エッチング剤の利点を全く損なうことなく、濡れ性を改良することができ、従って、微細なレジスト膜の間に浸透し易い。

その結果、レジスト膜に狭い間隙と広い間隙とを有する被エッチング材料でもエッチングむら

が少ないという、著しい利点を有する。

加えて、界面活性剤の添加によりエッチング剤成分の凝析や失効が生じにくく、使用直前に調製する必要がなくなる。

[実施例]

次に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例1

下記の組成を持つエッチング剤に、第1表に示す含フッ素界面活性剤の0.5%水溶液を濃度0.01重量%と成るように混合して、エッチング剤組成物を調製した。

エッチング剤組成

| | |
|----------------|------|
| 硝酸第二セリウムアンモニウム | 165g |
| 過塩素酸(70%) | 40ml |
| 水 | 1l |

(表面張力72～75dyn/cm、25℃)

得られた組成物の表面張力および凝析が始まる間での時間(保存時間)を第1表に示す。

第1表

| 界面活性剤 | 表面張力 (dyne/cm, 25°C) | 保存時間 (日) |
|---|-------------------------|-------------|
| ユニダインDS-401 ¹⁾ | 27.8 | 4 |
| ユニダインDS-401-A ¹⁾ | 20.7 | 2 |
| ユニダインDS-402 ¹⁾ | 35.0 | 20 |
| ユニダインDS-101 ²⁾ | 50.0 | 2 |
| C ₁₈ F ₃₇ OCF(CF ₃)CF ₂ O-(CH ₂ CF ₂ CF ₂ O) _n CH ₃ CF ₃ COOK | 45.0 | 14 |
| ユニダインDS-102 ³⁾ | 35.0 | 2 |
| ユニダインDS-403 ¹⁾ | 20.0 | 2 |
| ユニダインDS-501 ⁴⁾ | 40.0 | 3 |
| ユニダインDS-502 ⁴⁾ | 40.0 | 3 |

注1) パーフルオロアルキルエチレノキシ付加物(ダイキン工業株式会社製非イオン性界面活性剤)

界面活性剤)

2) パーフルオロアルキルカルボン酸塩(ダイキン工業株式会社製陰イオン性界面活性剤)

3) パーフルオロアルキルエーテル(ダイキン工業株式会社製非イオン性界面活性剤)

4) パーフルオロアルキルアセタール(ダイキン工業株式会社製非イオン性界面活性剤)

実施例2

下記の組成を持つエッチング剤に、第2表に示す含フッ素界面活性剤の0.5%水溶液を濃度0.01重量%と成るように混合して、エッチング剤組成物を調製した。

エッチング剤組成

硝酸第二セリウムアンモニウム 185g


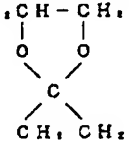
過塩素酸(70%) 40ml

水 12

(表面張力72~75dyn/cm, 25°C)

得られた組成物の表面張力および凝析が始まるまでの時間(保存時間)を第2表に示す。

第2表

| 界面活性剤 | 表面張力 (dyne/cm, 25°C) | 保存時間 (日) |
|--|-------------------------|-------------|
| C ₂ F ₅ (CF ₂ CF ₂) ₈ CH ₂ (OH)- (C ₂ H ₄ O) ₄  C ₂ H ₅ (sの平均3.5、tの平均10) | 37.5 | 14 |
| (CF ₂) ₈ CF(CF ₃) ₈ CH ₂ CH(OH)- CH ₂ O(C ₂ H ₄ O) ₄ CH ₃ (sの平均3.5、tの平均8) | 25.0 | 2 |
| (CF ₂) ₈ CF(CF ₃) ₈ CH ₂ CH(OH)- CH ₂ O(C ₂ H ₄ O) ₄ H (sの平均3.5、tの平均15) | 22.5 | 2 |
| (CF ₂) ₈ CF(CF ₃) ₈ CH ₂ CH(OH)- CH ₂ O[CH(CH ₃)CH ₂ O] ₄ CH ₃ - CH(OH)CH ₂ (C ₂ H ₅) ₈ CF(CF ₃) ₈ (sの平均3.5) | 40.0 | 2 |
| C ₂ F ₅ (CF ₂) ₈ CH ₂ CH-CH ₂  (sの平均3.5) | 40.0 | 2 |
| C ₂ F ₅ (CF ₂) ₈ CH ₂ CH(OH)CH ₂ - N(CH ₃)CH ₂ COOK (sの平均3.5) | 35.0 | 2 |

実施例3


下記組成のエッチング組成物を調製し、その表面張力および凝析が始まるまでの保存時間を測定した。結果を下記に示す。

組成1


| | |
|--|---------|
| 硝酸第二セリウムアンモニウム | 20g |
| 硝酸第二セリウム水和物 | 40g |
| 濃硝酸(60重量%) | 120ml |
| 水 | 1l |
| $C_8F_9OCF(CF_3)CF_2O-$ $(CH_2CF_2CF_2O)_n-CH_2CF_2COOK$ (nは平均3.5) | 0.01重量% |
| 表面張力(dyne/cm, 25℃) | 45 |
| 保存時間(日) | 20以上 |

組成2

| | |
|--------------------|---------|
| 硝酸第二セリウム水和物 | 20g |
| 濃硝酸(60重量%) | 40ml |
| 水 | 1l |
| ユニダインDS-402 | 0.01重量% |
| 表面張力(dyne/cm, 25℃) | 35 |

| | |
|--|--------|
| 硝酸第二セリウム水和物 | 20g |
| 濃硝酸(60重量%) | 40ml |
| 水 | 1l |
| $C_8F_9(C_2F_5)_2CH_2CH(OH)-$ $(C_6H_4O)_t-$  $-C_6H_5$ (sは平均3.5, tは平均10) | 100ppm |
| 表面張力(dyne/cm, 25℃) | 35 |
| 保存時間(日) | 20以上 |

組成3

| | |
|--|--------|
| 硝酸第二セリウムアンモニウム | 165g |
| 過塩素酸(70重量%) | 40ml |
| 濃硝酸(80重量%) | 80ml |
| 水 | 1l |
| $C_8F_9(C_2F_5)_2CH_2CH(OH)-$ $(C_6H_4O)_t-$  $-C_6H_5$ (sは平均3.5, tは平均10) | 100ppm |
| 表面張力(dyne/cm, 25℃) | 50~60 |
| 保存時間(日) | 15 |

実施例4

下記の組成を持つエッチング剤に、第3表に示

| | |
|---------|------|
| 保存時間(日) | 20以上 |
|---------|------|

組成3

| | |
|--------------------|--------|
| 硝酸第二セリウムアンモニウム | 165g |
| 過塩素酸(70重量%) | 40ml |
| 濃硝酸(60重量%) | 80ml |
| 水 | 1l |
| ユニダインDS-402 | 100ppm |
| 表面張力(dyne/cm, 25℃) | 50~60 |
| 保存時間(日) | 15 |

組成4

| | |
|--|--------|
| 硝酸第二セリウムアンモニウム | 165g |
| 過塩素酸(70重量%) | 40ml |
| 濃硝酸(60重量%) | 40ml |
| 水 | 1l |
| $C_8F_9OCF(CF_3)CF_2O-(CH_2CF_2CF_2O)_n-$ CH_2CF_2COOK (nは平均3.5) | 100ppm |
| 表面張力(dyne/cm, 25℃) | 50~60 |
| 保存時間(日) | 15 |

組成5

す含フッ素界面活性剤の0.5%水溶液を所定濃度(重量%)と成るように混合して、エッチング剤組成物を調製した。

エッチング剤組成

| | |
|------------------------|------|
| 硝酸第二セリウムアンモニウム | 165g |
| 過塩素酸(70%) | 40ml |
| 水 | 1l |
| (表面張力72~75dyn/cm, 25℃) | |

得られた組成物の表面張力および凝析が始まるまでの時間(保存時間)ならびに3日経過後に濾過して得られた組成物の表面張力および凝析が始まるまでの時間(濾過後の保存時間)を第3表に示す。

第3表

| 界面活性剤 化合物 | 量 (wt%) | 調製直後の 表面張力 (dyne/cm) | 保存時間 (日) | 濾過後の 表面張力 (dyne/cm) | 濾過後の 保存時間 (日) |
|------------------------|------------|----------------------------|-------------|---------------------------|---------------------|
| $H(CF_2CF_2)_2COOH$ | 0.005 | 7.3 | >7 | 7.3 | 40 |
| | 0.010 | 7.1 | >7 | 7.2 | 40 |
| | 0.015 | 7.0 | >7 | 7.4 | 40 |
| $H(CF_2CF_2)_2COOH$ | 0.005 | 6.5 | 3 | 6.5 | >60 |
| | 0.010 | 5.8 | 1 | 5.9 | >60 |
| | 0.015 | 5.0 | 1 | 4.9 | >60 |
| $H(CF_2CF_2)_2COOH$ | 0.005 | 4.9 | 3 | 5.6 | 40 |
| | 0.010 | 4.8 | 1 | 6.0 | 40 |
| | 0.015 | 5.5 | 1 | 6.3 | 40 |
| $C_7F_{15}COOH$ | 0.005 | 4.7 | 3 | 5.5 | 30 |
| | 0.010 | 4.5 | 1 | 5.3 | 30 |
| | 0.015 | 4.6 | 1 | 5.7 | 30 |
| $C_{10}F_{21}COOH$ | 0.005 | 5.9 | 1 | 6.5 | 30 |
| | 0.010 | 5.8 | 1 | 6.1 | 30 |
| | 0.015 | 5.8 | 1 | 6.0 | 30 |
| $C_8F_{17}SO_3H$ | 0.005 | 3.1 | 3 | 3.1 | >60 |
| | 0.010 | 3.0 | 1 | 3.0 | >60 |
| | 0.015 | 2.8 | 1 | 2.7 | >60 |
| $H(CF_2CF_2)_2COONH_4$ | 0.005 | 5.4 | 7 | 5.8 | >60 |
| | 0.010 | 4.6 | 7 | 5.1 | >60 |
| | 0.015 | 4.4 | 3 | 4.8 | >60 |
| $C_7F_{15}COONH_4$ | 0.005 | 4.3 | 7 | 5.8 | 30 |
| | 0.010 | 4.6 | 3 | 5.1 | 30 |
| | 0.015 | 4.5 | 3 | 4.8 | 30 |
| $C_8F_{17}SO_3NH_4$ | 0.005 | 3.4 | 7 | 3.6 | >60 |
| | 0.010 | 3.1 | 3 | 3.3 | >60 |
| | 0.015 | 2.9 | 3 | 3.0 | >60 |

実施例5および比較例1

マスク基板のクロム膜(厚さ500Å)および酸化クロム膜(厚さ500Å)上に、フロロレジストFBM-120(ダイキン工業株式会社製メタクリル酸2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチル(99重量%) / メタクリル酸グリシジル(1重量%) 共重合体溶液)をスピンナーで厚さ5000Åに被膜し、電子線描画装置で最小線幅0.5μmおよび1.0μmを有する微細パターンを描画した。その後、イソプロパノールで前処理し、エタノール/イソプロパノール系現像液で現像処理して、レジストパターンを形成した。次いで、リンス液(イソプロパノール)で処理し、80℃で15分間ポストベークした後、下記エッチング組成物でエッチングしてフォトマスクを造った。

組成

硝酸第二セリウムアンモニウム 165g
過塩素酸(70%) 40ml
水 1l
ユニゲインDS-402 0.01重量%

表面張力(dyne/cm, 25℃) 40

比較例としてエッチング剤組成物として下記組成のものを用い、同じ操作を繰り返した。

組成

硝酸第二セリウムアンモニウム 165g
過塩素酸(70%) 40ml
水 1l
表面張力(dyne/cm, 25℃) 75

得られたエッチングパターンを比較観察した。

実施例5の場合には、エッチング剤組成物がフッ素界面活性剤を含んでいる為、表面張力の低下でレジスト膜に対する濡れ性および浸透性が良くなり、マスク基板全面の微細パターン(最小線幅0.5μm、1.0μm)のむらのない、高精度のエッチングが得られ、エッチングされていない箇所は認められなかった。また、再現性のある微細パターンのエッチングを得ることができた。

一方、比較例の場合、表面張力が高く、レジスト膜に対する濡れ性、浸透性が悪い為、微細パターンのエッチングむらが多く現れ、エッチングさ

れていない箇所は30個/cm²に達した。

実施例6～8および比較例2～3

クロム膜上に酸化クロム膜が形成されたマスク基板(アルバック・コーティング・コーポレーション(Ulvac Coating Corp.)製AMFR2509(P)LR)に、実施例5で使用したのと同じレジストをスピナーで厚さ5000Åに被膜し、電子線描画装置で400個の2μm角形スルーホールからなるパターンおよび400個の5μm角形スルーホールからなるパターンを描画した。その後、イソプロパノールで前処理し、エタノール/イソブタノール系現像液で現像処理して、レジストパターンを形成した。次いで、リンス液(イソプロパノール)で処理し、80℃で15分間ボストバークした。さらに酸素圧力0.2 Torr、高周波出力100Wで20秒間、反応性イオンエッチング装置によりデスカムした後、第4表に示すエッチング組成物でエッチングしてフォトマスクを作った。

得られたエッチングパターンを光学顕微鏡で比

較観察したところ、400個のうちエッチング

されていないスルーホールの数は第4表に示す通りであった。

第4表

| 実施例番号 | 6 | 7 | 比較2 | 8 | 比較3 |
|-------------------|---|---|-----|---|-----|
| 硝酸第二セリウムアンモニウム(g) | 165 | 165 | 165 | 165 | 165 |
| 過塩素酸(70重量%) | 40 | 40 | 40 | 0 | 0 |
| 界面活性剤(g) | H(CF ₃ CF ₂) ₈ COOH (0.01) | C ₈ F ₁₇ SO ₃ H (0.005) | --- | H(CF ₃ CF ₂) ₈ COOH (0.02) | --- |
| 水(l) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 表面張力(dyne/cm) | 58 | 43 | 75 | 34 | 74 |
| エッチング時間(秒) | 65 | 60 | 65 | 39 | 65 |
| 未エッチングスルーホール数 | 2μm 0個 | 0個 | 10個 | 0個 | 13個 |
| | 5μm 0個 | 0個 | 5個 | 0個 | 7個 |

昭 62. 2. 5 発

(昭和 62 年 2 月 5 日発行)

第 3 部門(4) 正 誤 表

| 特 許 公 開 番 号 | 分 類 | 識 別 記 号 | 個 所 | 誤 | 正 |
|----------------|--------|---------|-----|-----------------|-----------------|
| 昭 61-270381 | C 23 F | 1/26 | 出願日 | 昭59(1984)11月17日 | 昭60(1985)11月18日 |

昭 62.9.17 発行

手続補正書

特許庁長官殿 昭和62年 5月 27日

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和60年特許願第 259205 号(特開昭 61-270381 号, 昭和61年11月29日 発行 公開特許公報 61-2704 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (4)

| Int. Cl. 1 | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|------------|------|---------|
| C23F 1/26 | | 6793-4K |

1. 事件の表示

昭和60年特許願第 259205 号

2. 発明の名称

エッチング剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
昭和62年5月20日住所変更済(一括)
住所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
名称 (285) ダイキン工業株式会社
代表者 山 田 稔

4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市東区城見2丁目1番61号
ツイン21 MIDタワー内 電話(06) 949-1261
氏名 弁理士(6214) 青 山 稔(ほか2名)

5. 補正命令の日付 : 自 発

6. 補正の対象 : 明細書の「特許請求の範囲」の欄および「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

明細書中、次の箇所を補正いたします。

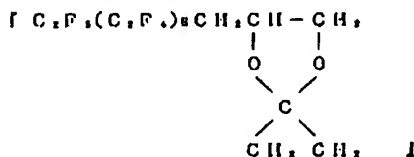
I. 特許請求の範囲の欄

別紙のとおり。

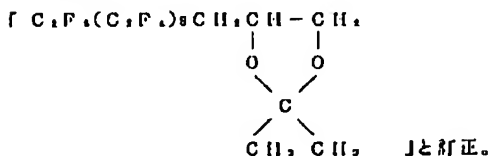
II. 発明の詳細な説明の欄

(1) 第11頁末第3行、「アルキル基、」の次に、「R'は炭素数1~4のアルキル基、」を挿入。

(2) 第17頁第2表の界面活性剤の欄中、



とあるを、



以 上

(別 紙)

特許請求の範囲

1. (a)第二セリウム塩;

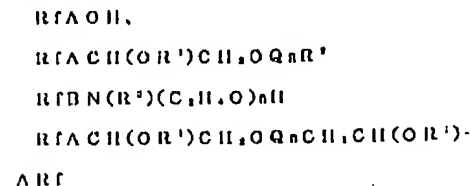
(b)非イオン性または陰イオン性の含フッ素界面活性剤;

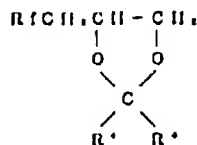
(c)水; および

(d)必要に応じ、過塩素酸、酢酸、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸およびこれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物

を含んで成るエッチング剤組成物。

2. 非イオン性または陰イオン性の含フッ素界面活性剤が、式:





$\text{R}(\text{COO})_n\text{X}$

$\text{R}(\text{BN}(\text{R}^3))_n\text{ACOOX}$

$\text{R}(\text{BN}(\text{R}^3))_n\text{AOSO}_2\text{X}$

$\text{R}(\text{SO}_2)_n\text{X}$

$\text{R}(\text{CH}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{SO}_2\text{X}$

$\text{R}(\text{BN}(\text{R}^3))_n\text{APO}_2\text{X}$

$\text{R}(\text{ACH}(\text{OR}^1))_n\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^3)\text{ACOOX}$

〔式中、Rは炭素数3～21の含フッ素脂肪族基またはこれの炭素-炭素間に酸素介在して成る基、Aは $-(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_p-$ または $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OY})-\text{CH}_2)_p-$ で表される基（ただし、Yは水素原子または炭素数1～3のアシル基、pは1～10の整数を表す。）、Bは $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ 、R¹は水素原子または炭素数1～5のアシル基、R²は水素原子もしくは置換基を有することがある芳香族基またはアルキル

基、R³は水素原子または炭素数1～4のアルキル基、R⁴は炭素数1～4のアルキル基、Qは $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ で表される基、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基、nは0～22の整数、およびmは1～10の整数を表す。〕

で示される化合物から選択された少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第1項記載のエッチング剤組成物。

3. (a)第二セリウム塩；

(b)式： $\text{R}(\text{F}^1\text{COO})_n\text{X}$ または

$\text{R}(\text{F}^1\text{SO}_2)_n\text{X}$

〔式中、R¹は炭素数4～10のパーフルオロアルキル基またはω-ヒドロパーフルオロアルキル基、およびXは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表す。〕

で示される陰イオン性含フッ素界面活性剤；

(c)水；および

(d)必要に応じ、過塩素酸、酢酸、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸およびこれらの塩から選ばれた少な

くとも1種の化合物

を含んで成るエッチング剤組成物。

4. (a)第二セリウム塩；

(b)非イオン性または陰イオン性の含フッ素界面活性剤；

(c)水；および

(d)必要に応じ、過塩素酸、酢酸、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸およびこれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物

を混合し、放置後濾過して懸濁物を除去すること
を特徴とするエッチング剤組成物の製法。